

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜气相沉积的最佳工艺条件的选择和应用

阮 传 土

(上海无线电七厂)

1985年9月28日收到

本文通过对 LPCVD 生长高温 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜的反应过程和机理进行了详细的分析，并着重讨论了反应源在一定的温度分布、压力和气流条件下，进行化学气相沉积时的各种关系，然后通过正交试验方法，找出最佳的温度分布、压力和气流的工艺条件，获得了质量高、均匀性好的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜。并达到了国际上同类产品的先进水平。对一年多来在 LPCVD 生长近四万片的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜用于双极型器件中，与常压 CVD 作了对比，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜的合格率提高了 33.2%，生产效率提高了一个数量级以上，对器件的合格率和可靠性有明显的贡献，已取得了显著的经济效益。

## 一、LPCVD 氮化硅膜的反应机理

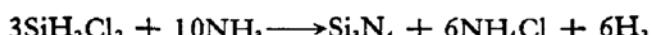
采用低压(0.3 到 1.0 托)使得在片间距很近的情况下(2.0—7.0 mm)质量转移所受到的限制与晶片表面的化学反应速率相比较成为不重要的。LPCVD 方法最主要的特点是在于它不用或几乎不用携带气体。因此，输入的反应物气体的摩尔分数极大。反应物气体的分压(摩尔分数与压力的乘积)是决定沉积速率的一个重要因素。尽管系数的总压力(0.3—1.0 托)只有大气压(760 托)的千分之一，但 LPCVD 法中，反应气体的分压通常只比大气压方法中的对应速率部分低 5 倍左右。因此，在相似的温度下它们的沉积速率也有这样的比值<sup>[1]</sup>。

LPCVD 氮化硅的反应有以下几种：

1. 硅烷和氨：



2. 二氯二氢硅和氨：



3. 三氯氢硅和氨：



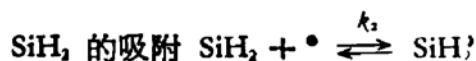
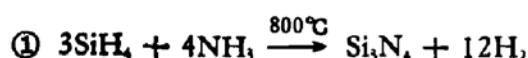
4. 四氯化硅和氨：



### (一) 硅烷和氨反应体系

采用硅烷-氨原料作反应物很难得到均匀性良好的氮化硅膜，在 SiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> 体系中

生长时质量转移效应较明显，对间距敏感，有明显的“插脚痕”。分析认为，在  $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$  体系中，存在着以下二个平行的反应<sup>[2]</sup>：



$K_1$ ,  $K_2$ ——平衡常数,

•——自由表面态,

$K_r$ ——反应速率常数。

在选择反应参数时，很难使这二种反应同时满足均匀沉积的要求。为了改善  $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$  体系薄膜均匀性，必须加强反应①，抑制反应②，采取相应的措施：一是增加  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  的比值；二是减少硅烷的浓度。这样必须采用增压泵才能实现。但这样得到的薄膜均匀性还是比较差的。

## (二) 氯硅烷与氨反应体系

所谓氯硅烷是指  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  等，由于 Si-Cl 键的键能 86 千卡/摩尔大于 Si-H 键的键能 75 千卡/摩尔，因而氯硅烷的热稳定性好，氯硅烷与氨反应单一，薄膜均匀性好。二氯二氢硅在一大气压下沸点为 8.2℃，在室温下汽化为气体。三氯氢硅沸点 31.5℃，极易汽化。四氯化硅沸点为 57.6℃，易汽化，但它的蒸气压较  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{SiHCl}_3$  低很多。目前国内暂时还没有  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  商品供应。

## (三) 不同反应物的生长速率与温度的关系

根据上述四种不同的反应物体系，在实验过程中充分保证反应物的过量，使其质量转移与表面反应相比可以忽略，做出了生长速率与温度的关系曲线，如图 1。

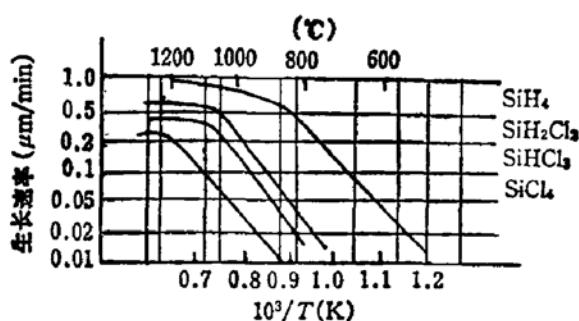


图 1 不同反应物生长速率与温度的关系

从图 1 看出，采用  $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$  生长时，曲线的拐点正好出现在 810℃ 左右，是高温  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜生长温度的附近，说明温度高于 810℃ 时生长过程中的质量转移已逐步明显，而在低于 800℃ 以下的生长过程是晶片表面的化学反应的控制过程，因此对我们目前选择

的 LPCVD 的生长温度,采用  $\text{SiH}_4$  作生长源是很不利的,容易产生不均匀的插脚影子,而用  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-NH}_3$  和  $\text{SiHCl}_3\text{-NH}_3$  生长时曲线的拐点在  $1000^\circ\text{C}$  附近,这说明质量转移要在温度高于  $1000^\circ\text{C}$  以上才有明显影响,而我们的生长温度是  $800^\circ\text{C}$  左右,是远低于  $1000^\circ\text{C}$ ,因此采用  $\text{SiHCl}_3$  作生长源,其生长过程是由晶片表面的化学反应所控制。这样生产过程中操作很方便,稳定性和重复性也很好,片子的均匀性很好,插脚的影子没有。而  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3$  由于  $\text{SiCl}_4$  的饱和蒸气压远比  $\text{SiHCl}_3$  小,使用时较为不便,且副产品物  $\text{NH}_4\text{Cl}$  也多,对设备的损耗也大,因此从目前国内的实际情况,  $\text{SiHCl}_3\text{-NH}_3$  是较理想的优选反应物。

采用  $\text{SiHCl}_3\text{-NH}_3$  反应物时,如果要使生长出的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜在片内和片间的均匀性都能达到理想的程度,这就要对生长速率与温度分布、压力、气流的相互关系进行分析<sup>[4]</sup>。

## 二、生长速率与温度分布的关系

对于 LPCVD 而言是采用扩散炉式的电阻控温法,温度是稳定而且可调节其空间分布。如果我们假定生长区域的各点温度是绝对相等,那么要使硅片各点的生长速率都一致,必须满足,质量转移对生长速率的影响可以忽略,即反应物的输入足够大,但实际这个条件是不能满足的,上流端反应物在反应过程中必然有所消耗,在同一温度下,使下流端生长速率减慢。如图 2 虚线所示:

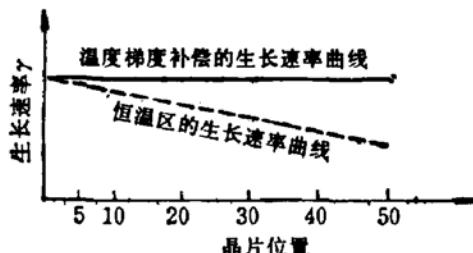


图 2 恒温区与梯度补偿的不同生长速率曲线对比

从上图看出,在反应物消耗影响下,在上流端的生长速率为  $r_1$ ,而到下流端为  $r_2$ ,而且生长速率的梯度为  $\Delta r = (r_1 - r_2)/\Delta n$ . ( $n$  为晶片位置编号)。为了使  $\Delta r/\Delta n = 0$ ,大量通入反应源是不可取的,原材料不必要损耗太大。由于反应物消耗引起的生长速率减慢,可以用提高温度的方法来加以补偿,因为在压力和气流一定的条件下,生长速率  $r$  只与温度有关。我们知道  $\text{SiHCl}_3\text{-NH}_3$  是在热激活条件下产生反应的。而热激活速度是温度的函数。则  $r$  与温度  $T$  成指数关系:

$$r \propto e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (1)$$

反应活化能  $\Delta E$  可用实验方法求出,  $\Delta E$  可以从图 1 中算出,再估算温度对速度的影响,也就是温度沿着石英管的轴向,即沿气流的方向而升高,可以补偿反应物消耗的影响。而与石英管轴垂直的平面是等温面,因此只要选择适当的中心温度和温度梯度(即温度分布)就能使硅片各点  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的生长速率完全一样,从而获得极为理想的厚度均匀性。如图 2 实线所示。

### 三、生长速率与压力的关系

在通入  $\text{NH}_3$  后, 当开始通入  $\text{SiHCl}_3$  源时发现随着  $\text{SiHCl}_3$  流量的增大, 反应管尾部的压力不是增加, 而是减小, 直到出现极小值后, 尾部的压力才开始随着  $\text{SiHCl}_3$  流量增加而增大。相当一个马鞍形, 如图 3 所示:

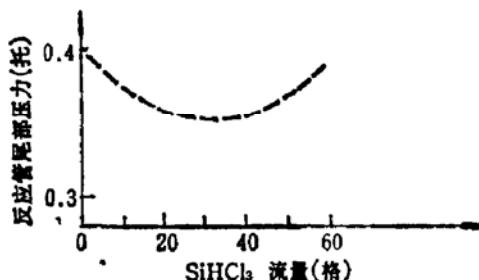


图 3  $\text{SiHCl}_3$  流量与反应管尾部压力关系示意曲线

我们称这个出现极小值的压力  $P_{\min}$  为  $\text{NH}_3$  与  $\text{SiHCl}_3$  充分反应时的压力。也就是说这时通入的  $\text{NH}_3$  与  $\text{SiHCl}_3$  的比值能达到充分反应, 使  $\text{NH}_3$  流量的压力因反应产生  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的沉积物和氯化铵结晶体而发生质量转移。这个极值出现的大小与  $\text{NH}_3$  和  $\text{SiHCl}_3$  的流量有关, 在我们规定流量的条件下, 约减小压力 15%—20% 左右。通过观察  $P_{\min}$  值的出现和变化我们可以定性地了解如下几种情况:

- ①  $\text{NH}_3$  和  $\text{SiHCl}_3$  是否在进行反应;
- ②  $\text{NH}_3$  和  $\text{SiHCl}_3$  的反应是否充分, 是谁过量;
- ③ 反应压力变化越大, 则沉积速率也越快。

### 四、生长速率与气流的关系

气体状态和反应管内的几何形状有着密切的关系。

#### (一) 摩擦力

反应气体在各个不同位置的运动速度及方向存在着很大的差异, 这就引起气体运动中产生的内摩擦力, 或叫粘滞力。而管壁和晶片施给气体运动的力, 则叫外摩擦力。

##### 1. 内摩擦力——粘滞力

实践表明, 气体的粘滞系数产生的内摩擦力对影响气体的乱流变化的贡献远小于外摩擦力的影响。

##### 2. 外摩擦力

外摩擦力主要是由晶片的位置和石英管壁造成的, 特别是晶片位置强迫着气流改变方向。根据实验结果表明: 晶片的几何尺寸与石英管内径的比值是确定乱流成分的主要依据。如  $d_1$  为晶片的直径,  $d_2$  为石英管内径, 当  $d_1/d_2$  的比值越大 ( $d_1/d_2$  永远小于 1), 则

乱流成分越多, 流过晶片表面各点的气流越均匀, 则生长速率也越均匀, 也就是说要使晶片各处的生长速率一致, 就要适量增大乱流成分, 主要是增大  $d_1/d_2$  比值。但应是各处均匀性的增加, 否则将会造成生产速率不均匀。并使晶片的轴向与石英管的轴基本重合并略向上偏。实践表明: 当  $d_1/d_2 \geq 0.5$  时生长出  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的片内、片间不均匀性  $\leq \pm 2.0\%$ 。

## (二) 流线与路径

流线是气体运动的瞬间特征的摄影, 流线能够一目了然地反映出气流的特征, 在一定时刻, 如某线上任意一点的切线与该点的运动方向相符, 则这样的线称为流线。如图 4 所示:

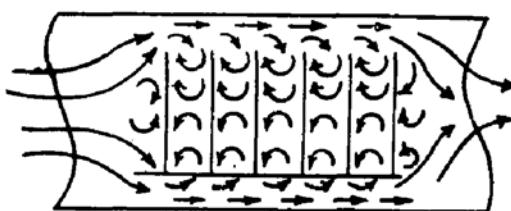


图 4 乱流型的流线示意图

如果反应区域气流是稳定运动的, 即速度不随时间而变, 则流线方程与路径方程完全一致。此时流线与路径相重合。在生产中就是要寻找这样一个工艺条件, 使流线和路径相重合, 这样做出的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜质量稳定, 重复性好。

以上我们分别讨论了生长速率与温度分布、压力和气流的相互关系, 它们共同决定了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的质量和厚度的均匀性。为寻找最佳的工艺条件, 我们采用了正交试验法。

## 五、最佳工艺条件——正交试验

我们选定四个因素: 温度梯度  $A$ , 三氯氢硅  $B$ , 反应物分压  $C$ , 中心温度  $D$ 。每个因素取三个变量, 即:

$$\begin{array}{lll} A_1 = 0.8^\circ\text{C}/\text{cm} & A_2 = 1.0^\circ\text{C}/\text{cm} & A_3 = 1.2^\circ\text{C}/\text{cm}, \\ B_1 = 40 \text{ 格} & B_2 = 50 \text{ 格} & B_3 = 60 \text{ 格}, \\ C_1 = 0.3 \text{ 托} & C_2 = 0.4 \text{ 托} & C_3 = 0.5 \text{ 托} \\ D_1 = 800^\circ\text{C} & D_2 = 810^\circ\text{C} & D_3 = 820^\circ\text{C} \end{array}$$

选定  $L_8(3^4)$  正交试验表, 选用的格式及原始数据见表 1:

### 数据分析

根据表 1 的实验数据, 按位级和极差进行数据分析, 得到最优最佳工艺是:  $(A_2, B_3, C_1, D_2)$  即温度梯度  $1.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ ,  $\text{SiHCl}_3$  流量 60 格, 反应物分压 0.3 托, 中心温度  $810^\circ\text{C}$ 。

最佳工艺条件的实质就是找到了最理想的温度、压力和气流的分布, 在这三个因素共同作用下生长出高质量的、均匀性好的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜。

表 1 正交试验表  $L_8(3^4)$ 

试验号	因 素 型 号	温度梯度 $A(\text{°C}/\text{cm})$	SiHCl <sub>3</sub> 流量(格) $B$	反应物分 压(托) $C$	中心温度 $D(\text{°C})$	片内不 均匀	片间不 均匀
		1	2	3	4	$A$	$A$
1		1	1	3	2	45	160
2		2	1	1	1	20	50
3		3	1	2	3	30	110
4		1	2	2	1	25	80
5		2	2	3	3	40	140
6		3	2	1	2	15	20
7		1	3	1	3	10	30
8		2	3	2	2	20	60
9		3	3	3	1	35	180
片内不均匀	位级 1=I	80	95	45	80		
	位级 2=II	80	80	75	80	240	
	位级 3=III	80	65	120	80		
	极差 R	0	30	75	0		
片间不均匀	位级 1=I	270	320	100	310		
	位级 2=II	250	240	250	240		830
	位级 3=III	310	270	480	280		
	极差 R	60	80	380	70		

## 六、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜的质量及其在生产工艺中的应用

表 2  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜质量实测结果

项 目	稳 定 性	重 复 性	片 内 不 均 匀 性	片 间 不 均 匀 性	批 间 不 均 匀 性	腐 蚀 速 率 $\text{HF } 42\%$	折 射 率	密 度	红 外 吸 收 峰
实 测 结 果	好	好	$\leq \pm 0.7\%$	$\leq \pm 1.1\%$	$\leq \pm 1.0\%$	$172 \text{ \AA/min}$	$1.97-2.00$	$3.1 \text{ g/cm}^3$	$832 \text{ cm}^{-1}$

从测试结果发现  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的折射率与晶片在反应管中的不同位置有关。如图 5：

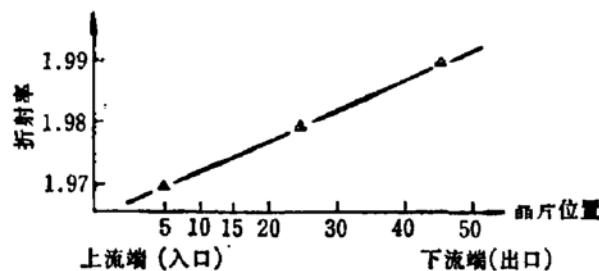


图 5 晶片位置与折射率关系

从图 5 中看出，晶片在入口上流端处，折射率较低为 1.97。沿着气流方向，折射率也随着升高，在晶片的末端为 1.99—2.00。而且每次的重复性很好。这是因为所使用的

$\text{NH}_3$  气体和  $\text{SiHCl}_3$  有极其少量的水汽, 在入口处这些少量的水汽, 也与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  沉积同时发生氧化, 使折射率发生下降, 而到了尾部由于水汽已全部氧化, 所以折射率上升, 这就是与使用气体的纯度不同而不同。

我厂生产的半导体集成电路, 早已全部使用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜作钝化, 使器件的合格率和可靠性有显著提高: 1. 提高了半导体器件的  $\beta$  值: FC-72 运算放大器要求作超  $\beta$  工艺, 使用了 LPCVD 设备生产后, C 档的合格率提高了一倍。2. 作表面钝化, 提高了半导体器件的可靠性和稳定性。3. 作引线孔套刻的介质膜, 可弥补针孔, 提高合格率。解决因引线孔钻蚀而合格率下降的问题。

### 参 考 文 献

- [1] R. S. Rosler, *Solid State Technology*, 20, 63 (1977).
- [2] 王季陶, 承焕生, 吴宪平, 吕以金, 半导体学报, 2, 78(1981).
- [3] 李祥轩, 撤应虎, 半导体技术 2, 40(1982).
- [4] 黑河治重等, 电子材料, 15, 95(1977).

## Choice and Application of Optimal Technical Parameters in Preparing CVD $\text{Si}_3\text{N}_4$ Films

Ruan Chuantu

(The 7th Radio Factory of Shanghai, Shanghai)

### Abstract

The deposition process in the preparation of LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films is studied in detail. Some relationships between the technical parameters and qualities of deposited films are discussed at certain conditions of pressure, gas flow and temperature distribution. The optimal technical parameters of pressure, gas flow and temperature distribution are obtained through cross-test. The LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films of good quality and good uniformity are prepared. Both the quality and the uniformity of the deposited  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films have moved up to advanced world standards of overseas similar products. The LPCVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films have been used as the mask layers for about forty thousands bipolar devices in the past year. Compared with the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited by normal pressure CVD technique, when the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films prepared by LPCVD technique are used, the qualified rate of products is improved by 33.2%, the efficiency of production is raised by more than 10 times, and the reliability of the devices is improved greatly. Obvious commercial benefit is obtained.